

10/070507  
Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月25日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-229035

出 願 人  
Applicant(s):

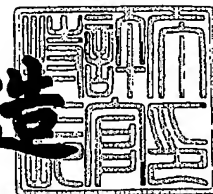
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074785

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02192

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム組成物

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川崎 雅昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊地 義治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067839

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004477

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 2 2 9 0 3 5

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子中に下記一般式 (1) で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、および

【化 1】



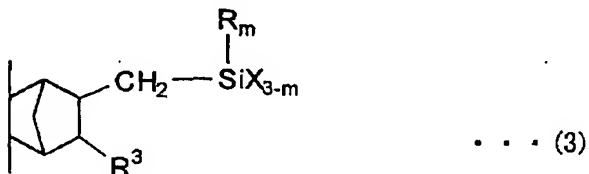
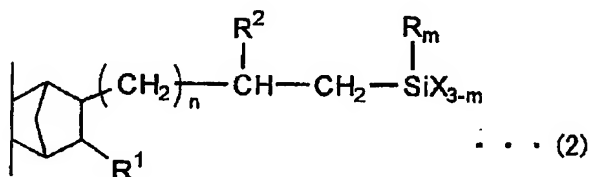
(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

(B) 有機シリコン重合体

を含有するゴム組成物。

【請求項 2】 シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式 (2) または (3)

【化 2】

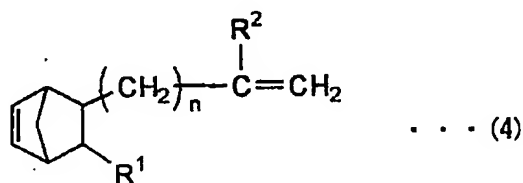


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 $R^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(4)および/または(5)

【化3】



(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化 4】



(式中、Rは炭素数1～12の1価炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物のSiH基を付加させたものである請求項1または2に記載のゴム組成物。

【請求項4】 Xがアルコキシ基である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項5】 有機シリコン重合体がシラノール基を2個以上有するポリシロキサンである請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられるゴム組成物。

【請求項7】 電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ローラー；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である請求項6に記載のゴム組成物。

【請求項8】 シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、

電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項9】 ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項10】 コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項11】 接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項12】 輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途である請求項6に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項13】 自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤である請求項12に記載のゴム組成物。

【請求項14】 船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である請求項12に記載のゴム組成物。

【請求項15】 土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはシャowerケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目

地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられる請求項 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 6】 医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料である請求項 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 7】 レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材である請求項 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 8】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるシーリング材。

【請求項 1 9】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるポッティング材。

【請求項 2 0】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるコーティング材。

【請求項 2 1】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム



共重合体ゴムおよび有機シリコン重合体を含有するゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素原子含有基（以下「反応性珪素基」という）を分子末端に有するイソブチレン系重合体は既に知られており（特開昭63-6041号公報等参照）、常温でも湿分によって硬化し、ゴム状硬化物が得られ、耐熱性、耐水性、耐候性等の性能にも優れる。

しかしながら、硬化物が良好なゴム弾性を有するには分子鎖を長くする必要があり、必然的に上記重合体の粘度が高く、取扱い難いものになるという欠点があり、施工性等の点から用途が限定される場合がある。またこの欠点を改善するため低粘度の重合体にすると、得られる硬化物の伸び特性が不足するを避け得なくなる。更に該イソブチレン系重合体からの硬化物の湿気遮断性が良好であるため、硬化に必要な湿気の供給が不十分となり、硬化性が低下するという問題が生ずる場合もある。

【0003】

これらの問題を解決するものとして、特開平1-252670号公報では、珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素原子含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、および有機シリコン重合体を含有する硬化性樹脂組成物が提案されているが、必ずしも十分に解決されているとはいえず、さらには硬化物の耐候性および硬化速度が不足である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、粘度が低く作業性が良好で、十分な硬化速度を有し、しかも耐候性、耐熱性、耐水性等に優れ、高強度、高伸び（低弾性率）のゴム状硬化物が得られる組成物を提供することである。

【0005】

本発明は、次のゴム組成物である。

1. (A) 分子中に下記一般式 (1) で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、および

【化 5】



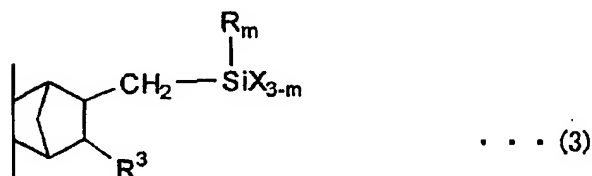
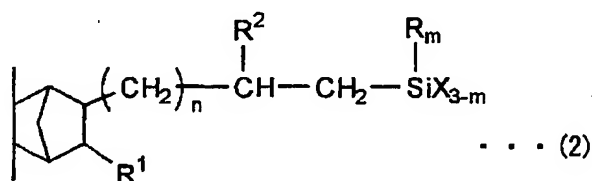
(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

(B) 有機シリコン重合体

を含有するゴム組成物。

2. シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式 (2) または (3)

【化 6】



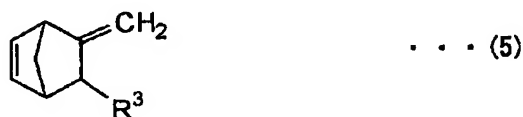
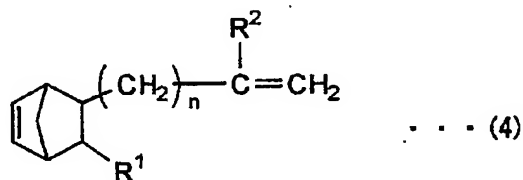
(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 $R^1$ は水素原子または炭素数

1～10のアルキル基、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。）

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する上記1に記載のゴム組成物。

3. シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(4)および/または(5)

【化7】



(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $R^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化 8】



(式中、Rは炭素数1～12の1価炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物のSiH基を付加させたものである上記1または2に記載のゴム組成物。

4. Xがアルコキシ基である上記1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

5. 有機シリコン重合体がシラノール基を2個以上有するポリシロキサンである上記1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

6. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられるゴム組成物。

7. 電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である上記6に記載のゴム組成物。

8. シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる上記7に記載のゴム組成物。

9. ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる上記7に記載のゴム組成物。

10. コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる上記7に記載のゴム組成物。

11. 接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる上記7に記載のゴム組成物。

12. 輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途である上記6に記載の架橋可能なゴム組成物。

13. 自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランブレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤である上記12に記載のゴム組成物。

14. 船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である上記12に記載のゴム組成物。

15. 土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられる上記6に記載のゴム組成物。

16. 医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料である上記6に記載のゴム組成物。

17. レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材である上記6に記載のゴム組成物。

18. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるシーリング材。

19. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるポッティング材。

20. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるコーティング材。

21. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 有機シリコン重合体

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなる接着剤。

#### 【0006】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(A) 成分であるシリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（以下、「シリル基含有共重合体ゴム」と称することもある）は上記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するものであり、好ましくは非共役ポリエンに由来する構造単位が上記一般式(4)または(5)で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

の側鎖または末端に上記一般式（１）で示されるシリル基を含有するものである。

#### 【 0 0 0 7 】

一般式（１）中、Rは、非置換または置換の炭素数１～１２の１価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないもので、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、トリル等のアリール基などや、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。また、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる基を示す。これらの中ではアルコキシ基、特に炭素数１～４のアルコキシ基が好ましい。mは０、１または２の整数であり、好ましくは０または１である。なお、一般式（２）、（３）、および（６）におけるR、X、mも上記と同様である。

#### 【 0 0 0 8 】

シリル基含有共重合体ゴム１分子中シリル基の数は１個以上であり、その数の平均は０．１～１０個あることが好ましい。分子中に含まれるシリル基の数が０．１個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の加水分解性シリル基を含有するシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの製造方法は特に制限されないが、特に好ましくは非共役ポリエンが上記一般式（４）または（５）で示される少なくとも１種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに上記一般式（６）で示されるケイ素化合物をハイドロシリレーション反応させる方法が好ましい。

#### 【 0 0 1 0 】

上記一般式（６）で示されるケイ素化合物と反応させられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、エチレンと、炭素原子数３

～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、1-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0011】

本発明で好ましく用いられる非共役ポリエンは、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

一般式(4)において、 $n$ は0ないし10の整数である。

$R^1$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、 $R^1$ の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

$R^2$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

$R^2$ の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

一般式(5)において、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。 $R^3$ のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

なお、上記一般式(2)における $R^1$ 、 $n$ は上記一般式(4)の $R^1$ 、 $n$ と同様であり、上記一般式(3)における $R^3$ は上記一般式(5)の $R^3$ と同様である。



## 【0012】

上記一般式(4)または(5)表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0013】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-

ル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0014】

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、以下のような組成を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン（以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比〔(a)/(b)〕で含有している。

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0015】

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g) である。ここで、ヨウ素価は上記一般式(4)および/または一般式(5)で示される末端ビニル基含有ノルボルネンに由来する構造単位に含ま

れる二重結合の量に相当する値である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を所望の含有量に調整でき、しかも耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性（耐熱老化性）に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

#### (iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2dl/g、好ましくは0.01~2dl/g、さらに好ましくは0.05~1dl/g、特に好ましくは0.05~0.7dl/g、最も好ましくは0.1~0.5dl/gであることが望ましい。

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

#### 【0016】

#### (iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

#### 【0017】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比（非共役ポリエン/エチレン）0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

## 【0018】

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $\text{VX}_4$  (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$  または  $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

より具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、  
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、  
 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、  
 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

## 【0019】

(I)  $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$  (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1～3である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$\text{R}_{0.5}\text{Al}(\text{OR}^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エ

チルアルミニウムセスキプロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

#### 【0020】

上記化合物 (H) のうち、 $\text{VOCl}_3$  で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物 (I) のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  のブレンド物（ブレンド比は 1/5 以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3 時間、メッシュ：325）後の不溶解分が 1% 以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが得られるので好ましい。

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平 9-40586 号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

#### 【0021】

次に、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに対し上記一般式 (6) で示されるケイ素化合物をハイドロシリレーション反応（ヒドロシリル化反応）させるでシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する方法について述べる。

#### 【0022】

上記一般式 (6) における X で示される加水分解性基の例について説明する。  
ハイドライド基は水素原子である。

ハロゲン基としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

ケトキシメート基としては、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート基、シクロヘキシルケトキシメート基等が挙げられる。

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基等が挙げられる。

酸アミド基としては、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基等が挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えばチオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基等が挙げられる。

アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。

これらのなかでは、アルコキシ基が好ましい。

# 【0023】

上記一般式(6)のケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチル

ジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノオキシシラン、トリアミノオキシシラン等のアミノオキシシラン類等が挙げられる。

これらの中では特にアルコキシシラン類が望ましい。

【 0 0 2 4 】

上記一般式（6）のケイ素化合物の使用量は、これと反応するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の二重結合 1 モル当たりに対して 0. 0 1 ~ 5 モル、好ましくは 0. 0 5 ~ 3 モルとすることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行うことが好ましい。触媒としては、例えば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる V I I 属遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物に対して金属単位として 0. 1 ~ 1 0 0 0 0 p p m、より好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 p p m、特に好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 p p m である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 3 0 ~ 1 8 0 ° C、好ましくは 6 0 ~ 1 5 0 ° C である。また、必要に応じて加圧下で反応させてもよい。反応時間は 1 0 秒から 1 0 時間程度である。

【 0 0 2 6 】

なお、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役

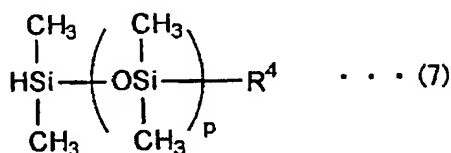
ポリエンランダム共重合体ゴム中の非共役ポリエンに由来する二重結合に一般式 (6) で示されるケイ素化合物の Si H 基が付加し、例えば非共役ポリエンが上記一般式 (4) または (5) である場合、上記一般式 (2) あるいは (3) で示されるシリル基含有単位が生成する。

【0028】

なお、反応に際して、上記一般式 (6) で示されるケイ素化合物と共に下記式 (7) で示される片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0029】

【化9】



【0030】

(式中、 $\text{R}^4$  は非置換または置換の炭素数 1 ～ 12 の 1 価の炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 $p$  は 5 ～ 200、特に好ましくは 10 ～ 150 の整数である。)

【0031】

本発明のゴム組成物中、シリル基含有共重合体ゴムの含有率は 10 % 以上が好ましく、20 % 以上がより好ましく、30 % 以上がとくに好ましい。

【0032】

本発明のゴム組成物には、粘度を下げて取扱い易くする、硬化を速くする、硬化後の表面タック（べとつき）を解消する等のために、(B) 成分である有機シリコン重合体が配合される。

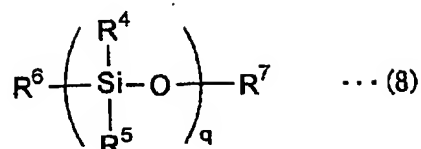
本発明において、有機シリコン重合体とは、有機基を持つ珪素原子が酸素原子と交互に結合したシロキサン結合を主骨格とする重合体であり、その代表例とし



ては、一般式(8)

【0033】

【化10】



【0034】

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、同一または異なって、炭素数1~12の非加水分解性有機基またはX(Xは一般式(1)のXと同義)を示し、 $R^3 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つは非加水分解性有機基である。また、 $R^5$ および $R^6$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $q$ は1~5000の整数、好ましくは5~100の整数である。)

で表わされる重合体が挙げられる。

ここで、炭素数1~12の非加水分解性有機基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。またXの具体例としては、上記一般式(1)におけるXの具体例と同じ基が挙げられる。更に、上記一般式(5)における $q$ 個の $R^4$ は同じ基である必要はない。 $q$ 個の $R^5$ も同様である。

【0035】

本発明で用いられる有機シリコン重合体としては、特公昭59-38987号公報、特開昭55-60558号公報、同55-78055号公報、同57-145147号公報、同57-190043号公報、同59-25837号公報、同61-23643号公報、「9586の化学商品」(昭和61年1月30日化学工業日報社より発行)の721~727頁等の開示されている有機シリコン重合体を広く使用でき、より具体的にはジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル；前記アルキル基、シクロアルキル基

、アリール基、アラルキル基等のオルガノ基を有するオルガノポリシロキサン等を例示できる。また、これらはそのまま用いてもよいしアルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、ポリブチレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン等の有機重合体とからなるブロック共重合体、グラフト共重合体等の共重合体として用いてもよい。

また、かかるシリコンオイルやオルガノポリシロキサンの共重合体に一般式(1)で表わされる反応性珪素基の如き反応性珪素基を導入したものやメチル水素シリコンオイルにおける水素原子のような珪素原子に結合した加水分解性基や水酸基を有するオルガノポリシロキサン等も、本発明の有機シリコン重合体に包含される。

#### 【0036】

上記有機シリコン重合体のうちでは、液状物～流動性を有するものが取扱いが容易であるため、好適である。

また、前記有機シリコン重合体が珪素原子に結合した水酸基や加水分解性基を有するものは、ゴム組成物の硬化時にシリル基含有共重合体ゴム(A)と反応するため、有機シリコン重合体がブリードし難くなる、多く使用しても弾性率や伸びを下げ過ぎずに表面タック(べとつき)を防止し得る等の利点があるので好ましい。

#### 【0037】

上記オルガノポリシロキサンと有機重合体とからなる共重合体は、例えば特開昭57-145147号公報等に記載の方法等により合成し得るが、これらの方法に限定されるものではない。

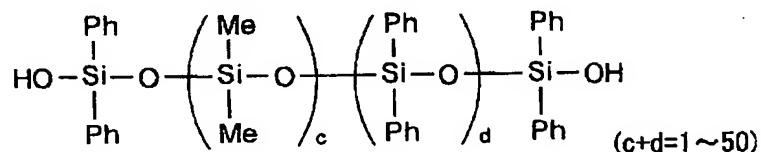
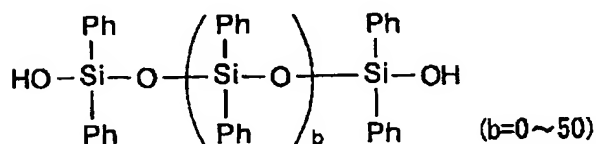
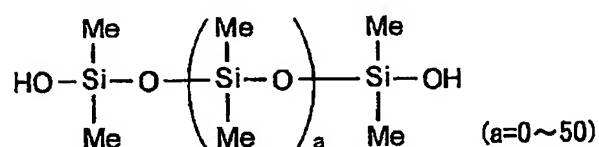
#### 【0038】

上記有機シリコン重合体の中でも、シラノール基を2個以上有するポリシロキサンが特に好適である。このようなポリシロキサンを使用すれば、深部硬化性(厚手の硬化物を得る場合、硬化物内部の硬化の進行のし易さ)に特に優れ、しかも硬化物に優れた耐候性、耐熱性等を付与し得るゴム組成物を得ることができる。

上記ポリシロキサンは、通常市販されているものを広く使用できるが、特に上記 (A) 成分と相溶性のあるものを使用すれば、より安定した性能をもつ硬化物を得ることができるので、比較的低分子量のもの、即ち 1 分子中の珪素原子の数が 50 以下のものを使用するのが望ましい。このようなポリシロキサンの構造を具体的に示せば下記の通りである。

【 0 0 3 9 】

【化 1 1】



【 0 0 4 0 】

(上記各式において、Me はメチル基、Ph はフェニル基であり、以下の実施例においても同じである。)

上記有機シリコン重合体は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて使用され得る。

【 0 0 4 1 】

上記有機シリコン重合体の配合量は、得られるゴム組成物の所望のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃)、用いられる有機シリコン重合体の種類等により異なり一概には言えないが、(A) 成分 100 重量部 (以下単に「部」と記す) に

対して、通常有機シリコン重合体を1～1000重量部程度、好ましくは10～150重量部程度となるように、両者を配合するのがよい。

有機シリコン重合体としてシラノール基を2個以上有するポリシロキサンを使用する場合には、(A)成分の加水分解性基1個に対し、該ポリシロキサンの珪素原子に結合する水酸基の数が0.1～8個程度、好ましくは0.3～4個程度となるように、両者を配合するのがよい。

本発明では、特に(A)成分100重量部当り、上記ポリシロキサンを20～120重量部程度配合するのが好ましく、25～100重量部程度配合するのが最も好ましい。該ポリシロキサンの配合量が極端に少な過ぎると、深部硬化性の点で不十分な樹脂組成物が得られるに止まるので、好ましくない。一方逆に、該ポリシロキサンの配合量が極端に多過ぎると、得られる硬化物の引張特性が低下するので、好ましくない。

#### 【0042】

本発明のゴム組成物から得られる硬化物は、上記(A)成分からの硬化物が有する耐候性、耐熱性、耐水性等が良好で、高強度、高伸びという優れた特性を保持するものであり、更に(B)成分の作用により該組成物の粘度が低下して作業性が良好となり、また硬化物の表面タック(べとつき)を防止することができる。

なお、本発明では、上記有機シリコン重合体を、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに使用することもできる。

#### 【0043】

本発明のゴム組成物には、シラノール縮合反応を促進する硬化触媒を配合するのが望ましい。このような硬化触媒としては、従来公知のものを広く使用できる。その具体例としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；シブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類；シブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；シブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、ア

ルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、或いはこれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のシラノール縮合触媒、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0044】

硬化触媒を用いる場合、その配合量は、（A）成分100重量部当り、通常0.1～20重量部程度、好ましくは1～10重量部程度がよい。（A）成分に対する硬化触媒の配合量が少な過ぎると、得られる樹脂組成物の硬化速度が遅くなり、一方多過ぎると、得られる硬化物の引張特性等の物性が低下するので、いずれも好ましくない。

## 【0045】

本発明のゴム組成物には、更に接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

## 【0046】

ここで、接着性改良剤としては、一般に用いられている接着剤やアミノシラン化合物、エポキシシラン化合物等のシランカップリング剤、その他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。接着性改良剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分および(B)成分の総量100重量部当り、1~50重量部程度が好ましく、5~30重量部程度がより好ましい。

保存安定性改良剤としては、例えば珪素原子に加水分解性基が結合した化合物やオルト有機酸エステル等を挙げることができる。このような保存安定性改良剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、トラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル( $n$ -ブトキシ)シラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシランやオルトギ酸メチル等を挙げることができる。保存安定性改良剤を配合する場合、その配合量としては、(A)成分および(B)成分の総量100重量部当り、0.5~2重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

#### 【0047】

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられている可塑剤がいずれも使用できるが、本発明のゴム組成物に配合される各種成分と相溶性のよいものが好ましい。このような可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブデン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、

ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の非芳香族 2 塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、またゴム組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

これらの可塑剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

## 【 0 0 4 9 】

可塑剤を配合する場合、その配合量は、（A）成分および（B）成分の総量 100 重量部、10～500 重量部程度が好ましく、20～300 重量部程度がより好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

上記充填剤の具体例としては、例えば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンプラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等が挙げられる。これら充填剤のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンプラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。充填剤を配合する場合、その配合量は、（A）成分および（B）成分の総量 100 重量部当たり、10～500 重量部程度が好ましく、20～300 重量部程度がより好ま

しい。

【0051】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル $\beta$ ,  $\beta'$ -チオジブチレート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ[ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-n-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチルフェニルジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシジエチレン-2-チオウレア、ジ-ortho-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスウェイト類であるトリラウリルトリチオホス



フェイト等を挙げることができる。

このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明のゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大巾に防止することができ、表面タック（べとつき）の発生等を防止することができる。

#### 【0052】

上記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

#### 【0053】

本発明のゴム組成物である加水分解性シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とするゴム組成物を含めて、前記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和結合を含まない有機重合体は、上記各成分を、インターミックスミキサー、プラネタリーミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、2本ロールなどの混練り機を使用して、均一に混練することにより調製することができる。

また、本発明のゴム組成物の硬化は、硬化速度が速いので、室温~200℃で数分間~数日間で行われる。特に室温で空気中の水分と反応させ、架橋させるのが好ましい。

#### 【0054】

(ゴム組成物の用途)

本発明のゴム組成物である加水分解性シリル基含有エチレン・α-オレフィン

・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを（A）成分とするゴム組成物を含めて、前記一般式（1）で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和結合を含まない有機重合体は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途などに用いられる。

【 0 0 5 5 】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【 0 0 5 7 】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

【 0 0 5 8 】

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

【 0 0 6 0 】

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0061】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0062】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0063】

本発明のゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【0064】

【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、（A）分子中に上記一般式（1）で示される加水分解

性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムおよび（Ｂ）有機シリコン重合体を含有してなるので、作業性が良好であり、十分な硬化速度を有し、その硬化物は耐候性、耐熱性、耐水性、強度、伸び特性等に優れる。またシラノール基を２個以上有するポリシロキサンを用いる場合、組成物の深部硬化性が特に優れているという利点がある。従って、本発明のゴム組成物は、特にシーリング剤、接着剤、塗料、防水剤、吹付剤、型取り用材料、注型ゴム材料等として好適に使用され得る。

【 0 0 6 5 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはいささかもない。

#### （製造例 1）

〔シリル基含有エチレン・プロピレン・５-ビニル-２-ノルボルネンランダム共重合体ゴムの製造〕

攪拌羽根を備えた実質内容積 1 0 0 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数＝2 5 0 r p m）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと５-ビニル-２-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 6 0 リットル、エチレンを 2 . 5 k g、プロピレンを 4 . 0 k g、５-ビニル-２-ノルボルネンを 3 8 0 g の速度で、また、水素を 7 0 0 リットル、触媒として  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  を 4 5 ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  を 3 1 5 ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・５-ビニル-２-ノルボルネンランダム共重合体ゴムが均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、5 5 °C で 4 8 時間真空乾燥を行った。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・５-ビニル-２-ノルボルネンランダム共重合体ゴムは、エチレン含量 6 8 モル％、ヨウ素価 1 0、極限粘

度  $[\eta]$  0.2 dl/g、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 1.5 であった。

【0066】

製造されたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム 100 g に 2% 塩化白金酸のトルエン溶液 0.3 g を加え、メチルジメトキシシラン 1.5 g を仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基含有共重合体ゴム 101.5 g が得られた。

【0067】

実施例 1～4、比較例 1

表 1 に示す各成分を表 1 に示す割合で配合して均質なゴム組成物を調製し、粘度を測定した。結果を表 1 に示す。

次に得られた組成物を厚さ 3 mm のシートになるように流延して室温で 4 日間硬化させた後、50℃で 4 日間熟成した。

得られた硬化後のシートのタック、耐熱性、硬化速度、耐候性を下記方法で評価した。

また、硬化速度（膜張性）と耐候性を別のサンプルで測定した。結果を下記表 2 に示す。

【0068】

・ タック

シートを手で触れて、下記の 3 段階評価を行った。

◎：硬化物の表面のベタツキなし

○：僅かにベタツキあり

△：ベタツキあり

・ 耐熱性

130℃で表面が溶解し始める時間で評価した。

・ 耐候性

促進耐候性試験（サンシャインウエザロメーターによる試験）で表面が溶解し始める時間で評価した。

【0069】

硬化速度、耐候性は下記の方法に従った。

・硬化速度：上記の主剤と触媒の配合物を用いて、室温での膜張性を測定した。

すなわち硬化速度：（膜膨張性）

組成物及びモールド（ $20 \times 80 \times 5$  mm）を  $23^{\circ}\text{C}$ 、 $50\% \text{RH}$  の室にて、一晚状態調節を行った後、モールドに製品を満たし、24 時間後に剥し、硬化部をスプリングが弱いダイヤルゲージで  $0.1$  mm まで測厚する。

（評価）

硬化部が  $< 1$  mm    ×

硬化部が  $\geq 1$  mm    ○

【0070】

・耐候性：促進耐候試験：J I S    B    7 7 5 3 準拠

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル：120 分照射／18 分降雨

ブラックパネル温度： $63 \pm 2^{\circ}\text{C}$

槽内温度： $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$

照射時間：500 時間後の表面状態を観察した。

（評価）

○：亀裂溶解部分なし

△：僅かに小さな亀裂または僅かな溶解部分あり

×：亀裂または溶解部分あり

【0071】

参考例 1 ～ 6

特開平 1 - 2 5 2 6 7 0 号公報、16 ～ 18 欄の製造例 1 ～ 3 の記載に従って、3 種類の反応性ケイ素基を有するポリマーを合成した。

これらのポリマーを用いて、表 1 に示す各成分を表 1 に示す割合で配合して均質なゴム組成物を調製した。

このゴム組成物および実施例と同様にして得た硬化物について、実施例と同様にして各種の物性を評価し、結果を表 1 に示した。

【0072】

【表 1】

組 成 (部)	実-1	実-2	参-1	参-2	実-3	実-4	参-3	参-4	比-1	参-5	参-6
(A) 成分											
製造例 1	80	80	-	-	100	100	-	-	100	-	-
製造例 2 (注6)	-	-	80	80	-	-	-	-	-	100	-
製造例 3 (注7)	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	100
(B) 成分											
P S 340.5 (注1)	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
P S 084 (注2)	-	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-
P S 080 (注3)	-	-	-	-	24 (注4)	35 (注5)	80 (注4)	90 (注5)	-	-	-
オクチル酸スズ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ラウリルアミン	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
硬化性 (日、23℃)	○	○	×	×	○	○	×	×	○	×	×
タック	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○
耐熱性 (日)	110	105	45	48	120	115	40	41	115	50	43
耐候性 (日)	○	○	△	△	○	○	△	△	○	△	△

注) 実：実施例、参：参考例、比：比較例

【 0 0 7 3 】

表 1 の ( 注 1 ) ～ ( 注 7 ) は下記の通りである。

( 注 1 ) P S 3 4 0 . 5 : 末端シラノールポリジメチルシロキサン ( チ ッ ( 株 ) 製 )

( 注 2 ) P S 0 8 4 : 末端ジフェニルシラノールポリジメチルジフェニルシロキサン ( チ ッ ( 株 ) 製 )

( 注 3 ) P S 0 8 0 : 末端シラノールポリジフェニルシロキサン ( チ ッ ( 株 ) 製 )

( 注 4 ) 重合体のメトキシシリル基に対し、ポリシロキサンのシラノール基が当量になる。

( 注 5 ) 重合体のメトキシシリル基に対し、ポリシロキサンのシラノール基が 1 . 2 倍当量になる。

( 注 6 ) 特開平 1 - 2 5 2 6 7 0 号公報、1 6 ～ 1 8 欄の製造例 1 の記載に従って、合成した反応性ケイ素基を有するポリマーである。

( 注 7 ) 特開平 1 - 2 5 2 6 7 0 号公報、1 6 ～ 1 8 欄の製造例 3 の記載に従って、合成した反応性ケイ素基を有するポリマーである。



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】 粘度が低く作業性が良好で、十分な硬化速度を有し、しかも耐候性、耐熱性、耐水性等に優れ、高強度、高伸び（低弾性率）のゴム状硬化物が得られる組成物を提供すること。

【解決手段】 （A）分子中に特定構造の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、および（B）有機シリコン重合体を含有するゴム組成物が提供される。

【選択図】                      なし

特2000-229035

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

- |          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1997年10月 1日       |
| [変更理由]   | 名称変更              |
| 住 所      | 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| 氏 名      | 三井化学株式会社          |